

① RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

⑪ N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 679 448

⑫ N° d'enregistrement national :

91 09280

⑮ Int Cl⁸ : A 61 K 7/09; C 07 C 323/52

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

⑫ Date de dépôt : 23.07.91.

⑬ Priorité :

⑪ Demandeur(s) : Société Anonyme dite: L'OREAL —
FR.

⑫ Inventeur(s) : Junino Alex, Malle Gérard et Vayssie
Charles.

⑭ Date de la mise à disposition du public de la
demande : 29.01.93 Bulletin 93/04.

⑮ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche : *Se reporter à la fin du présent fascicule.*

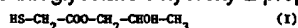
⑯ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑰ Titulaire(s) :

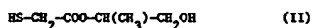
⑱ Mandataire : Cabinet Nony & Cie.

⑤ Mélange azéotrope de thioglycolate d'hydroxy-2 propyle et de thioglycolate d'hydroxy-2 méthyl-1 éthyle, son
procédé d'obtention et son utilisation dans un procédé de déformation permanente des cheveux.

⑥ Mélange azéotrope d'esters de propanediol-1,2 de
l'acide thioglycolique caractérisé par le fait qu'il est consti-
tué de 2/3 de thioglycolate d'hydroxy-2 propyle de formule:



et de 1/3 de thioglycolate d'hydroxy-2 méthyl-1 éthyle de
formule:



Utilisation en cosmétique pour la déformation perma-
nente des cheveux.

FR 2 679 448 - A1



La présente invention a pour objet un mélange azéotrope d'esters de propanediol-1,2 de l'acide thioglycolique, son procédé d'obtention et son utilisation, en tant qu'agent réducteur, dans un procédé de déformation permanente des cheveux.

La technique classique pour réaliser une déformation permanente des cheveux consiste, dans un premier temps, à réaliser l'ouverture des liaisons disulfures de la kératine (cystine) à l'aide d'une composition contenant un agent réducteur (étape de réduction), puis, après avoir de préférence rincé la chevelure, à reconstituer dans un second temps, lesdites liaisons disulfures en appliquant, sur les cheveux sous tension, une composition oxydante (étape d'oxydation dite aussi de fixation) de façon à donner aux cheveux la forme recherchée. Cette technique permet indifféremment de réaliser soit l'ondulation des cheveux soit leur défrisage ou leur décrêpage.

Les compositions pour réaliser le premier temps d'une opération de permanente se présentent généralement sous forme de lotions, de crèmes, de gels ou de poudres à diluer dans un support liquide, et contiennent, en tant qu'agent réducteur, de préférence un thiol.

Parmi ces derniers, ceux couramment utilisés sont l'acide thioglycolique et l'acide thiolactique ou un mélange de ces acides, ainsi que leurs esters tels que par exemple le monothioglycolate de glycérol, ou de glycol.

Ces agents réducteurs sont particulièrement efficaces pour réduire les liaisons disulfures de la kératine, en particulier l'acide thioglycolique qui est généralement considéré comme le produit de référence en permanente.

On a toutefois constaté que l'acide thioglycolique devait être utilisé en milieu suffisamment basique ($\text{pH} > 8,5$) si l'on voulait obtenir une frisure satisfaisante.

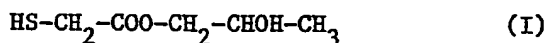
Le monothioglycolate de glycérol permet en partie de remédier à cet inconvénient dans la mesure où l'on peut obtenir une frisure optimum à $\text{pH} < 8,5$, de préférence à un pH compris entre 6 et 8. Toutefois, dans cette zone de pH, la frisure obtenue avec le monothioglycolate de glycérol reste notablement inférieure à celle obtenue avec l'acide thioglycolique notamment sous forme de thioglycolate d'ammonium, à un pH beaucoup plus basique.

Après différentes études, on vient maintenant de constater qu'il était possible de remédier aux inconvénients des agents réducteurs connus en utilisant un mélange azéotrope bien défini de monoesters de propanediol-1,2 de l'acide thioglycolique.

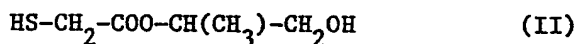
En effet, ce mélange azéotrope permet, à la même concentration molaire, d'obtenir non seulement une frisure supérieure à celle obtenue avec le monothioglycolate de glycérol mais également une frisure pratiquement équivalente à celle obtenue à pH alcalin avec l'acide thioglycolique.

5 On a par ailleurs constaté que l'état des cheveux traités avec le mélange azéotrope selon l'invention était très satisfaisant sur le plan cosmétique.

La présente invention a donc pour objet, à titre de produit industriel nouveau, un mélange azéotrope d'esters de propanediol-1,2 de 10 l'acide thioglycolique, celui-ci étant constitué de 2/3 de thioglycolate d'hydroxy-2 propyle de formule :



et de 1/3 de thioglycolate d'hydroxy-2 méthyl-1 éthyle de formule :



15 Ces proportions sont indifféremment molaires ou pondérales dans la mesure où ces deux esters (I) et (II) ont la même masse moléculaire.

La présente invention a également pour objet le procédé de préparation du mélange azéotrope tel que défini ci-dessus.

20 Ce procédé consiste à faire réagir l'acide thioglycolique avec le propanediol-1,2, sans catalyseur, en distillant l'eau formée au fur et à mesure de l'avancement de la réaction.

La réaction est de préférence conduite sous atmosphère inerte en présence d'un excès de propanediol-1,2 afin d'éviter la formation du diester qui présente l'inconvénient majeur d'être insoluble dans l'eau.

25 En pratique, deux équivalents de propanediol-1,2 se sont avérés suffisants. La température de réaction est généralement comprise entre 80 et 170°C, et de préférence entre 100 et 150°C pour permettre l'élimination par distillation, de l'eau formée, sous pression normale, sans dégradation. On peut également faciliter l'élimination de l'eau par azéotropie, et dans ce 30 cas, on utilise un solvant classique tel que par exemple du toluène ou du xylène ou encore du dichloroéthane.

Lorsque la réaction est terminée, on procède à une distillation sous pression réduite de façon à obtenir le mélange azéotrope selon l'invention. Le vide est de préférence compris entre 2 et 30 hPa car dans 35 ces conditions, la composition du mélange azéotrope selon l'invention (proportion de 2/3 de (I) pour 1/3 de (II)) reste constante.

La température d'ébullition du mélange azéotrope est fonction du vide appliqué. A titre d'exemple, la température d'ébullition est d'environ 137-143°C sous 26,6 hPa et d'environ 106-115°C sous 5,32 hPa.

Le mélange azéotrope selon l'invention forme également un azéotrope avec le propanediol-1,2, ce qui permet de l'obtenir indifféremment pur ou éventuellement en solution dans le propanediol-1,2.

On doit également noter que de façon tout à fait inattendue et surprenante, la proportion des esters (I) et (II) du mélange azéotrope selon l'invention reste constante c'est-à-dire $\frac{2}{3}$ de (I) et $\frac{1}{3}$ de (II) quelle que soit la teneur en propanediol-1,2.

Le mélange azéotrope selon l'invention peut également être préparé par transesterification d'un ester de l'acide thioglycolique avec un équivalent de propanediol-1,2, sans catalyseur acide.

Les esters de l'acide thioglycolique particulièrement préférés sont le thioglycolate d'éthyle et le thioglycolate de méthyle. La réaction de transesterification est de préférence conduite sous atmosphère inerte et à une température supérieure au point d'ébullition de l'éthanol ou du méthanol libéré, de façon à faciliter leur élimination sous pression normale.

On peut également utiliser un co-solvant en formant un azéotrope avec le méthanol ou l'éthanol de façon à faciliter leur élimination. Parmi les solvants préférés, on peut citer notamment le dichloro-1,2 éthane, le N,N-diméthyl formamide ou le toluène. Dans la pratique, un équivalent de propanediol-1,2 est suffisant mais on peut bien entendu l'utiliser en excès si l'on souhaite augmenter la vitesse de réaction.

Après la fin de la réaction, on procède à une distillation de façon à obtenir le mélange azéotrope selon l'invention dans les proportions de $\frac{2}{3}$ de (I) et $\frac{1}{3}$ de (II).

La présente invention a également pour objet une composition réductrice pour le premier temps d'une opération de déformation permanente des cheveux contenant, dans un véhicule cosmétique approprié, en tant qu'agent réducteur, le mélange azéotrope selon l'invention.

Dans les compositions selon l'invention, le mélange azéotrope est généralement présent à une concentration comprise entre 2 et 30 % et de préférence entre 5 et 20 % en poids par rapport au poids total de la composition réductrice.

Le pH de la composition est de préférence compris entre 4 et 8 et plus particulièrement entre 6 et 8 et est obtenu à l'aide d'un agent alcalin tel que par exemple l'ammoniaque, la monoéthanolamine, la diéthanolamine, la triéthanolamine, un carbonate ou bicarbonate alcalin ou d'ammonium, un hydroxyde alcalin ou à l'aide d'un agent acidifiant tel que par exemple l'acide chlorhydrique, l'acide acétique, l'acide lactique, l'acide oxalique, l'acide borique, l'acide citrique ou l'acide phosphorique, ou encore au

moyen de tampons tels que par exemple le phosphate mono et dipotassique et le carbonate acide d'ammonium.

La composition réductrice peut également contenir d'autres agents réducteurs connus tels que par exemple l'acide thioglycolique, le monothioglycolate de glycérol ou de glycol, la cystéamine et ses dérivés acylés C_1-C_4 tels que la N-acétylcystéamine ou la N-propionylcystéamine, la cystéine, la N-acétylcystéine, les N-mercaptoalkylamides de sucres tels que le N-(mercapto-2-éthyl)gluconamide, l'acide β -mercaptopropionique et ses dérivés, l'acide thiolactique, l'acide thiomalique, la pantéthéine, le thioglycérol, les sulfites et les bisulfites d'un métal alcalin ou alcalino-terreux, les N-(mercaptoalkyl) ω -hydroxyalkylamides décrits dans la demande de brevet EP 354 835, les N-mono ou N,N-dialkylmercapto 4-butyramides décrits dans la demande de brevet EP 368 763, et les aminomercaptoalkylamides décrits dans la demande de brevet EP 403 267.

Selon un mode de réalisation préféré, la composition réductrice contient également un agent tensio-actif de type non ionique, anionique, cationique ou amphotère et parmi ceux-ci on peut citer les alkylsulfates, les alkylbenzènesulfates, les alkyléthersulfates, les alkylsulfonates, les sels d'ammonium quaternaire, les alkylbétaines, les alkylphénols oxyéthylénés, les alcanolamides d'acides gras, les esters d'acides gras oxyéthylénés ainsi que d'autres agents tensio-actifs non ioniques du type hydroxypropyléther.

Lorsque la composition réductrice contient au moins un agent tensio-actif, celui-ci est généralement présent à une concentration maximale de 30% en poids, mais de préférence comprise entre 0,5 et 10% par rapport au poids total de la composition réductrice.

Dans le but d'améliorer les propriétés cosmétiques des cheveux ou encore d'en atténuer ou d'éviter leur dégradation, la composition réductrice peut également contenir un agent traitant de nature cationique, anionique, non ionique ou amphotère.

Parmi les agents traitants particulièrement préférés, on peut notamment citer ceux décrits dans les brevets français n° 2.598.613, et n° 2.470.596. On peut également utiliser comme agents traitants des silicones volatiles ou non; linéaires ou cycliques et leurs mélanges, les polydiméthylsiloxanes, les polyorganosiloxanes quaternisés tels que ceux décrits dans la demande de brevet français n° 2.535.730, les polyorganosiloxanes à groupements aminoalkyles modifiés par des groupements alkoxycarbonylalkyles tels que ceux décrits dans le brevet US n° 4.749.732, des polyorganosiloxanes tels que le copolymère polydiméthylsiloxane-polyoxyalkyle du type Diméthicone Copolyol, un polydiméthylsiloxane à

groupements terminaux stéaroxy (stéaroxydiméthicone), un copolymère polydiméthylsiloxane-dialkylammonium acétate ou un copolymère polydiméthyl-siloxane polyalkylbétaine décrits dans le brevet Britannique n° 2.197.352, des polysiloxanes organo modifiés par des groupements mercapto ou mercaptoalkyles tels que ceux décrits dans le brevet Français n° 1.530.369
5 et dans la demande de brevet européen n° 295.780, ainsi que des silanes tels que le stéaroxytriméthylsilane.

La composition réductrice peut également contenir d'autres ingrédients traitants tels que des aminoacides basiques (tels que la lysine, l'arginine) ou acides (tels que l'acide glutamique, l'acide aspartique), des
10 peptides et leurs dérivés, des hydrolysats de protéines, des cires, des agents de gonflement et de pénétration ou permettant de renforcer l'efficacité du réducteur tels que le mélange SiO_2 /PDMS (polydiméthylsiloxane), le diméthylisosorbitol, l'urée et ses dérivés, la pyrrolidone, les N-alkyl-pyrrolidones, la thiamorpholinone, les alkyléthers
15 d'alkylèneglycol ou de dialkylèneglycol tels que par exemple le monométhyléther de propylèneglycol, le monométhyléther de dipropylèneglycol, le monoéthyléther de l'éthylèneglycol et le monoéthyléther du diéthylèneglycol, des alcanediols en C_3 - C_6 tels que par exemple le propanediol-1,2 et le butanediol-1,2, l'imidazolidinone-2 ainsi que d'autres
20 composés tels que des alcools gras, des dérivés de la lanoline, des ingrédients actifs tels que l'acide panthothénique, des agents antichutes, des agents antipelliculaires, des épaississants, des agents de suspension, des agents séquestrants, des agents opacifiants, des colorants, des filtres solaires ainsi que des parfums et conservateurs.

25 La composition réductrice selon l'invention se présente essentiellement sous forme aqueuse notamment sous la forme d'une lotion épaissie ou non, d'une crème ou d'un gel.

La composition réductrice selon l'invention peut être également du type exothermique, c'est-à-dire provoquant un certain échauffement lors de
30 l'application sur les cheveux, ce qui apporte un agrément à la personne qui subit le premier temps de la permanente ou du défrisage.

La composition réductrice selon l'invention peut également contenir un solvant tel que par exemple de l'éthanol, du propanol, ou de l'isopropanol ou encore du glycérol à une concentration maximale de 20% par
35 rapport au poids total de la composition.

Le mélange azéotrope selon l'invention n'étant pas très stable en milieu aqueux, il est préférable de réaliser la composition au moment de l'emploi par mélange des différents ingrédients.

De façon à pouvoir réaliser la composition réductrice, les ingrédients se présentent donc conditionnés en plusieurs parties, le mélange azéotrope étant toujours en milieu anhydre.

L'agent régulateur de pH est généralement présent dans la partie contenant le milieu aqueux.

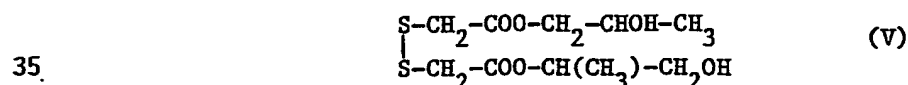
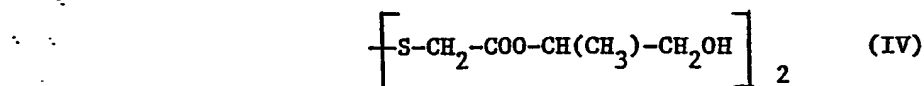
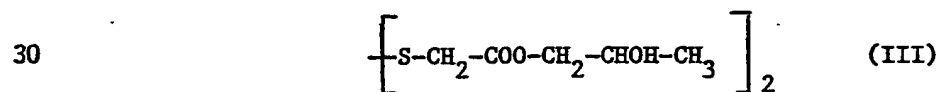
5 Les adjuvants cosmétiques peuvent être présents soit dans la phase aqueuse, soit dans la phase anhydre à condition bien entendu que le mélange azéotrope reste en milieu totalement anhydre et que les composés soient compatibles entre eux.

Le véhicule des compositions selon l'invention est de préférence
10 de l'eau ou une solution hydroalcoolique d'un alcool inférieur tel que l'éthanol, l'isopropanol ou le butanol.

Lorsque les compositions sont destinées à une opération de défrisage ou de décrêpage des cheveux, la composition réductrice est de préférence sous forme d'une crème de façon à maintenir les cheveux aussi
15 raides que possible. On réalise ces crèmes sous forme d'émulsions "lourdes", par exemple à base de stéarate de glycéryle, de stéarate de glycol, de cires auto-émulsionnables, d'alcools gras, etc...

On peut également utiliser des liquides ou des gels contenant des agents épaississants tels que des polymères ou des copolymères
20 carboxyvinyliques qui "collent" les cheveux et les maintiennent dans la position lisse pendant le temps de pose.

Les compositions selon l'invention peuvent être également sous forme dite "auto-neutralisante" ou encore "auto-régulée" et dans ce cas, le mélange azéotrope selon l'invention est associé à au moins un disulfure soit
25 connu pour son utilisation dans une composition réductrice pour permanente auto-neutralisante soit dérivant du mélange azéotrope selon l'invention et correspondant donc aux trois composés suivants de formule (III), (IV) et (V) :



Parmi les disulfures connus, on peut notamment mentionner l'acide dithioglycolique, le dithioglycérol, la N,N'-diacétyl-cystamine, la cystine,

la pantéthine, les disulfures des N-(mercaptoalkyl) α -hydroxyalkylamides décrits dans la demande de brevet EP 354 835, les disulfures des N-mono ou N,N-dialkylmercapto 4-butyramides décrits dans la demande de brevet EP 368 763 et les disulfures des aminomercaptoalkylamides décrits dans la demande de brevet EP 403 267.

5 Dans les compositions auto-neutralisantes, le disulfure est généralement présent en un rapport molaire de 0,5 à 2,5 et de préférence de 1 à 2 par rapport au mélange azéotrope des composés (I) et (II).

Les disulfures de formule (III), (IV) et (V) sont obtenus par oxydation du mélange azéotrope des composés (I) et (II), soit à l'air, soit
10 en utilisant des oxydants connus comme par exemple l'eau oxygénée en présence éventuellement de sels métalliques tels que par exemple les sels ferreux.

La présente invention a également pour objet un procédé de déformation permanente des cheveux consistant, dans une première étape, à
15 réduire les liaisons disulfures de la kératine par application, pendant environ 5 à 60 minutes, d'une composition réductrice telle que définie ci-dessus puis dans une seconde étape à reformer lesdites liaisons par application d'une composition oxydante ou éventuellement en laissant agir l'oxygène de l'air.

20 La présente invention a également pour objet un procédé d'ondulation des cheveux dans lequel on applique une composition réductrice telle que définie ci-dessus sur des cheveux mouillés préalablement roulés sur des rouleaux ayant de 4 à 20 mm de diamètre, la composition pouvant éventuellement être appliquée au fur et à mesure de l'enroulage des cheveux;
25 on laisse ensuite agir la composition réductrice pendant un temps de 5 à 60 min. de préférence de 5 à 30 min. à une température pouvant être comprise entre 20 et 55°C, puis on rince ensuite abondamment et après quoi on applique sur les cheveux enroulés une composition oxydante, permettant de reformer les liaisons disulfures de la kératine, pendant un temps de pose de
30 2 à 10 minutes. Après avoir enlevé les rouleaux, on rince abondamment la chevelure.

La composition d'oxydation ou oxydante est du type couramment utilisé et contient comme agent oxydant de l'eau oxygénée, un bromate alcalin, un persel, un polythionate ou un mélange de bromate alcalin et de
35 persel.

La concentration en eau oxygénée peut varier de 1 à 20 volumes et de préférence de 1 à 10, la concentration en bromate alcalin de 2 à 12 % et celle en persel de 0,1 à 15 % en poids par rapport au poids total de la composition oxydante. Le pH de la composition oxydante est généralement

compris entre 2 et 8 mais de préférence entre 3 et 6. L'eau oxygénée peut être stabilisée par exemple par la phénacétine, l'acétanilide, les phosphates mono ou trisodiques ou par le sulfate d'hydroxy-8 quinoléine. L'oxydation peut être immédiate ou différée.

La présente invention a également pour objet un procédé de
 5 défrisage ou de décrêpage des cheveux dans lequel on applique sur les cheveux une composition réductrice selon l'invention, puis on soumet les cheveux à une déformation mécanique permettant de les fixer dans leur nouvelle forme, par une opération de lissage des cheveux avec un peigne à large dents, avec le dos d'un peigne ou à la main. Après un temps de pose de
 10 5 à 60 min., en particulier de 5 à 30 min., on procède alors à un nouveau lissage puis on rince soigneusement et on applique la composition oxydante ou fixatrice que l'on laisse agir pendant un temps de 2 à 10 min. environ puis on rince abondamment les cheveux.

On va maintenant donner à titre d'illustration et sans aucun
 15 caractère limitatif des exemples de préparation du mélange azéotrope selon l'invention ainsi que des exemples de compositions réductrices selon l'invention et leur utilisation dans un procédé de déformation permanente des cheveux.

20

EXEMPLES DE PREPARATION

EXEMPLE 1 : Préparation du mélange azéotrope constitué de 2/3 de thioglycolate d'hydroxy-2 propyle (I) et de 1/3 de thioglycolate d'hydroxy-2 méthyl-1 éthyle (II) par esterification directe.

25

a) Sans co-solvant

On chauffe 7 heures à 140-150°C, sous atmosphère d'argon, un mélange de 456,6 g (4,96 moles) d'acide thioglycolique et 754,4 g (9,92 moles) de propanediol-1,2 en distillant au fur et à mesure l'eau formée.

30

L'eau résiduelle et une partie du propanediol-1,2 en excès sont ensuite distillés sous le vide d'une trompe à eau ($E_b < 110^\circ\text{C}$).

On procède ensuite à la distillation proprement dite sous un vide d'environ 5,32 hPa en recueillant :

- la fraction 76-105°C (218,7 g) dont la composition pondérale
 35 déterminée par dosage de thiol et C.P.G. est la suivante :

ester (I)	:	73 g] 108,6 g
ester (II)	:	35,6 g	
propanediol-1,2	:	110,1 g	

40

- la fraction 106-115°C (444,6 g de liquide incolore) contenant uniquement le mélange azéotrope des deux esters dans le rapport 2/1. Le dosage de thiol (I_2 0,1N). L'analyse C.P.G. et le spectre RMN¹³C sont conformes.

5 Analyse élémentaire : $C_{10}H_{20}O_6S_2$

(Fraction : 106-115°C/5,32 hPa)

		C%	H%	O%	S%
10	Calculé	39,98	6,71	31,96	21,35
	Trouvé	40,09	6,67	32,12	21,60

b) Avec un co-solvant

15

On chauffe 6 heures au reflux et sous atmosphère d'argon, une solution de 92 g (1 mole) d'acide thioglycolique, 113 cm³ (1,5 moles) de propanediol-1,2 et 150 cm³ de dichloro-1,2 éthane en recueillant l'eau formée à l'aide d'un appareil Dean-Stark.

20

On distille ensuite sous le vide de la trompe à eau et on recueille 69,4 g de liquide incolore de point d'ébullition 137-143°C sous 26,6 hPa.

Le spectre RMN¹³C correspond au mélange (I)/(II) : 2/1.

25 EXEMPLE 2 : Préparation du mélange azéotrope constitué de 2/3 de thioglycolate d'hydroxy-2 propyle (I) et de 1/3 de thioglycolate d'hydroxy-2 méthyl-1 éthyle par transesterification.

On chauffe 3 heures à 120 °C, sous atmosphère inerte, une solution de 60 g (0,5 mole) de thioglycolate d'éthyle et 76 g (0,5 mole) de propanediol-1,2 en distillant l'éthanol formé.

On purifie ensuite par distillation sous le vide d'une trompe à eau pour recueillir 31,5 g de liquide incolore de point d'ébullition 140-143°C sous 27,9 hPa.

35 Le spectre RMN¹³C est conforme.

Analyse élémentaire : $C_{10}H_{20}O_6S_2$

	CZ	HZ	OZ	SZ
Calculé	39,98	6,71	31,96	21,35
Trouvé	40,02	6,71	32,12	21,53

5

EXEMPLE 3 : Préparation du mélange des disulfures (III), (IV) et (V).

A une solution de 15 g (0,1 mole) du mélange azéotrope (I)/(II) obtenu selon l'exemple 1 ou 2 dans 100 cm³ de tétrahydrofuranne, on ajoute 10 goutte à goutte 5,1 cm³ (0,05 mole) d'eau oxygénée à 30 % et agite à température ambiante.

La transformation est complète après 1 h de réaction (C.C.M. et dosage de thiol).

Après évaporation du solvant et séchage sous vide à 40°C, on obtient 14,1 g de liquide incolore à jaune très pâle.

Par RMN¹³C DMSO d₆, C.P.G. capillaire DB1 et couplage GC/MS, on met en évidence la présence des 2 disulfures symétriques (III) et (IV) et du disulfure mixte (V).

20

Analyse élémentaire : $C_{10}H_{18}O_6S_2$

	CZ	HZ	OZ	SZ
Calculé	40,25	6,08	32,17	21,49
Trouvé	40,15	6,12	32,20	21,43

25

EXEMPLES DE COMPOSITION

30 EXEMPLE A

On prépare selon l'invention, une composition réductrice de déformation permanente des cheveux en procédant de la manière suivante :

On prépare tout d'abord la solution (a) :

- Mélange azéotrope (I)/(II)..... 15 g
- 35 - Propylène glycol..... 7,8 g

On prépare ensuite la solution (b) :

- Tégobétaine HS vendue par la Société GOLDSCHMIDT..... 1,3 g
- Triéthanolamine..... 2,4 g

40

- Parfum qs
- Eau déminéralisée qsp..... 77,2 g

Après mélange de la solution (a) avec la solution (b), on obtient 100 g de composition réductrice ayant un pH de 7,0.

- 5 On applique cette composition réductrice sur des cheveux mouillés, préalablement enroulés sur des bigoudis, et on laisse agir 20 minutes à température ambiante. On rince ensuite abondamment à l'eau et on applique alors la composition oxydante suivante :

- Eau oxygénée à 200 volumes..... 4,8 g
- 10 - Stabilisant..... 0,2 g
- Alcool oléique à 20 moles d'oxyde d'éthylène..... 1,5 g
- Acide citrique qs.....pH 3
- Eau déminéralisée qsp.....100 g

- 15 On laisse agir la composition oxydante pendant 10 minutes, rince abondamment à l'eau puis on enlève les bigoudis.

Après séchage sous casque, on constate que les cheveux présentent de belles boucles avec un bon degré de frisure.

: * *

20 *

En utilisant le même mode opératoire que décrit ci-dessus, on a procédé à une déformation permanente des cheveux à l'aide des compositions réductrices et oxydantes des exemples B à E suivantes :

25

EXEMPLE B :

1) COMPOSITION REDUCTRICE

Solution (a) :

- Mélange azéotrope (I)/(II)..... 7,5 g
- 30 - Monothioglycolate de glycérol..... 8,3 g
- Glycérine..... 3,9 g

Solution (b) :

- Chlorure d'oléocétyl diméthylammonium..... 1,4 g
- 35 - Carbonate acide d'ammonium..... 3,5 g
- Parfum qs
- Eau déminéralisée qsp..... 80,3 g

On obtient 100 g de solution ayant un pH de 7,1.

40

2) COMPOSITION OXYDANTE

- Eau oxygénée à 200 volumes..... 4,8 g
- Stabilisants : sulfate d'hydroxy-8 quinoléine et phénacétine... 0,06 g
- Acide citrique qs..... pH 3
- Eau déminéralisée qsp.....100 g

5

EXEMPLE C1) COMPOSITION REDUCTRICESolution (a) :

- Mélange azéotrope (I)/(II)..... 7,5 g
- 10 - Propylène glycol..... 7,8 g

Solution (b) :

- Chlorhydrate de cystéamine..... 5,6 g
- Tégobétaïne HS vendue par la Société GOLDSCHMIDT..... 1,3 g
- 15 - Triéthanolamine..... 2,1 g
- Parfum qs
- Eau déminéralisée qsp..... 84,7 g

On obtient 100 g de solution ayant un pH de 7,0.

20

2) COMPOSITION OXYDANTE

- Bromate de sodium..... 8 g
- Triéthanolamine qs..... pH 7,5
- Phosphate monosodique monohydraté..... 0,3 g
- 25 - Phosphate trisodique..... 0,5 g
- Eau déminéralisée qsp.....100 g

EXEMPLE D1) COMPOSITION REDUCTRICE

30

Solution (a)

- Mélange azéotrope (I)/(II)..... 7,5 g
- Propylène glycol..... 7,8 g

Solution (b)

- 35 - N-acétylcystéamine..... 5,9 g
- Tégobétaïne HS vendue par la Société GOLDSCHMIDT..... 1,3 g
- Triéthanolamine..... 1,7 g
- Parfum qs
- Eau déminéralisée qsp..... 84,7 g

40

On obtient 100 g de solution ayant un pH de 6,9.

2) COMPOSITION OXYDANTE

On utilise la même composition oxydante que celle décrite à l'exemple A.

5

EXEMPLE E

1) COMPOSITION REDUCTRICE

Solution (a)

	- Mélange azéotrope (I)/(II).....	7,5 g
10	- N-propionylcystéamine.....	5,9 g
	- Propylène glycol.....	7,8 g

Solution (b)

	- Tégobétaïne HS vendue par la Société GOLDSCHMIDT.....	1,3 g
15	- Triéthanolamine.....	1,7 g
	- Parfum qs	
	- Eau déminéralisée qsp.....	78,8 g

On obtient 100 g de solution ayant un pH de 6,9.

20

2) COMPOSITION OXYDANTE

On utilise la même composition oxydante que celle décrite à l'exemple B.

25

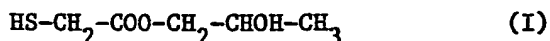
30

35

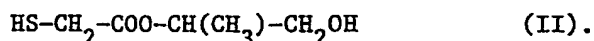
40

R E V E N D I C A T I O N S

1. Mélange azéotrope d'esters de propanediol-1,2 de l'acide
thioglycolique caractérisé par le fait qu'il est constitué de 2/3 de
5 thioglycolate d'hydroxy-2 propyle de formule :



et de 1/3 de thioglycolate d'hydroxy-2 méthyl-1 éthyle de formule :



2. Mélange azéotrope selon la revendication 1, caractérisé par le
10 fait que son point d'ébullition sous vide d'environ 5,32 hPa est compris
entre 106 et 115°C ou entre 137 et 143°C sous un vide d'environ 26,6 hPa.

3. Procédé de préparation du mélange azéotrope selon les
revendications 1 et 2, caractérisé par le fait qu'il consiste à faire réagir
1 l'acide thioglycolique avec du propanediol-1,2, sans catalyseur, en
15 distillant l'eau formée au fur et à mesure de sa formation.

4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé par le fait que
l'on fait réagir deux équivalents de propanediol-1,2 pour un équivalent
d'acide thioglycolique.

5. Procédé selon les revendications 3 et 4, caractérisé par le
20 fait que la température de réaction est comprise entre 100 et 150°C.

6. Composition cosmétique pour le premier temps d'une opération de
déformation permanente des cheveux, caractérisée par le fait qu'elle
contient, dans un véhicule cosmétique approprié, en tant qu'agent réducteur,
un mélange azéotrope d'esters de propanediol-1,2 de l'acide thioglycolique
25 tel que revendiqué selon les revendications 1 et 2.

7. Composition selon la revendication 6, caractérisée par le fait
que le mélange azéotrope est présent à une concentration comprise entre 2 et
30% et de préférence entre 5 et 20% en poids par rapport au poids total de
la composition.

8. Composition selon l'une quelconque des revendications 6 et 7,
30 caractérisée par le fait qu'elle présente un pH compris entre 4 et 8 et de
préférence entre 6 et 8.

9. Composition selon la revendication 8, caractérisée par le fait
que le pH est obtenu à l'aide d'un agent alcalin tel que l'ammoniaque, la
35 monoéthanolamine, la diéthanolamine, la triéthanolamine, un carbonate ou
bicarbonate alcalin ou d'ammonium, un hydroxyde alcalin ou à l'aide d'un
agent acidifiant tel que l'acide chlorhydrique, l'acide acétique, l'acide
lactique, l'acide oxalique, l'acide borique, l'acide citrique ou l'acide
phosphorique.

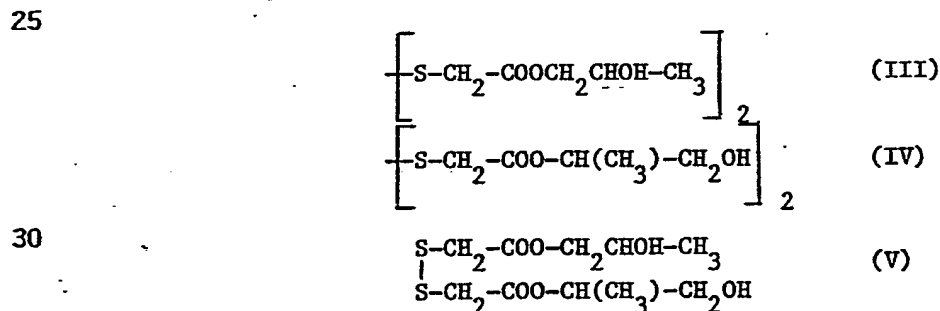
10. Composition selon l'une quelconque des revendications 6 à 9, caractérisée par le fait qu'elle contient en outre au moins un autre agent réducteur choisi parmi : l'acide thioglycolique, le monothioglycolate de glycérol ou de glycol, la cystéamine et ses dérivés acylés C_1-C_4 , la cystéine, la N-acétylcystéine, les N-(mercapto-alkylamide) de sucres, 5 l'acide β -mercaptopropionique, l'acide thiolactique, l'acide thiomalique, la pantéthéine, le thioglycérol, un sulfite ou un bisulfite d'un métal alcalin ou alcalino-terreux, les N-(mercaptoalkyl) ω -hydroxyalkylamides et les N-mono ou N,N-dialkyl mercapto-4 butyramides.

11. Composition selon l'une quelconque des revendications 6 à 10, 10 caractérisée par le fait qu'elle contient, en outre, au moins un polymère cationique, un agent adoucissant, un hydrolysate de protéine, une cire, un agent opacifiant, un parfum, un colorant, un agent tensioactif non-ionique, un alcool, un agent traitant ou encore un agent de pénétration.

12. Composition selon l'une quelconque des revendications 6 à 11, 15 caractérisée par le fait qu'elle contient, en outre, au moins un disulfure, la composition étant du type auto-neutralisante.

13. Composition selon la revendication 12, caractérisée par le fait que le disulfure est l'acide dithioglycolique, le dithioglycérol, la N,N'-diacétylcystamine, la cystine, la panthétine, un disulfure de 20 N-(mercaptoalkyl) ω -hydroxyalkylamide, un disulfure de N-mono ou N,N-dialkylmercapto 4-butyramide ou un disulfure d'amino-mercaptoalkylamide.

14. Composition selon la revendication 12, caractérisée par le fait que le disulfure dérive du mélange azéotrope selon les revendications 1 et 2 et correspond aux trois composés (III), (IV) et (V) suivants :



15. Composition selon l'une quelconque des revendications 12 à 14, caractérisée par le fait que le disulfure est présent en une proportion 35 molaire par rapport au mélange azéotrope selon les revendications 1 et 12 allant de 0,5 à 2,5 et de préférence de 1 à 2.

16. Procédé de déformation permanente des cheveux consistant, dans une première étape, à réduire les liaisons disulfures de la kératine par application d'une composition réductrice, puis dans une seconde étape, à 40

reformer lesdites liaisons par application d'une composition oxydante, caractérisée par le fait que l'étape de réduction est réalisée à l'aide d'une composition cosmétique réductrice telle que revendiquée selon l'une quelconque des revendications 6 à 11.

17. Procédé selon la revendication 16, caractérisé par le fait que
5 l'on laisse agir la composition réductrice pendant un temps compris entre 5 et 60 minutes.

10

15

20

25

30

35

40

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE
établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FR 9109280
FA 460744

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
A	DE-A-1 693 111 (MET CHEMICALS INC.) * Revendications * ---	1-5
A	EP-A-0 237 870 (WELLA AG) * Page 2, ligne 38 - page 5, ligne 13; exemples; revendications * ---	1,6-11
A	DE-A-2 255 800 (J. SAPHIR) * Exemples; revendications * ---	1,6-11
A	EP-A-0 286 774 (WELLA AG) * Page 3, ligne 25 - page 4, ligne 52; exemples; revendications * ---	1,6-15
A	EP-A-0 261 387 (WELLA AG) * Document complète * ---	1,6-11
A	FR-A-1 455 788 (L'OREAL) * Page 2, colonne 1, ligne 1 - page 3, colonne 1, ligne 7; exemples; revendications * ---	1,6,7,9 -15
A	DE-B-1 067 566 (J. SAPHIR) * Revendications * -----	1,16
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
		A 61 K C 07 C
Date d'achèvement de la recherche 15-01-1992		Examineur COUCKUYT P.J.R.
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ----- & : membre de la même famille, document correspondant</p>		